

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-283752

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.CI.

H05B 33/22
C09K 9/02
G09F 9/30
H05B 33/04
H05B 33/10
H05B 33/14

(21)Application number : 10-082165

(71)Applicant : FUTABA CORP

(22)Date of filing : 27.03.1998

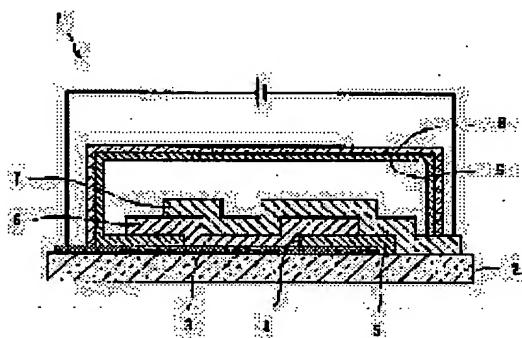
(72)Inventor : TSURUOKA YOSHIHISA
OGAWA YUKIO
TAKAHASHI HISAMITSU
FUKUDA TATSUO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element where occurrence of non-luminescent parts (dark spots, DS) caused by H₂O, etc., is suppressed, and which has practically sufficient durability.

SOLUTION: This organic EL element 1 has a light transmitting positive electrode substrate 2, a light transmitting positive electrode conductor 3, an insulating layer 5 having an aperture 4, an organic layer 6 including a luminescent layer, and a negative electrode conductor 7. The insulating layer 5 is made of a silicon nitride compound being a hydrophobic inorganic material such as SiN, Si₂N₃, Si₃N₄, and SiON. The upper surface side of the positive electrode substrate 2 is sealed by a box container part 8 opening downward. The positive electrode conductor 3 and the negative electrode conductor 7 air-tightly perforate the sealed part of the container part 8 and the positive electrode substrate 2, and are led out. An insulating layer 9 made of the silicon nitride compound is formed on the internal surface of the container part 8. Most of the internal surface of the enclosing equipment is covered with the silicon nitride compound, thereby the device obtains the constitution where emission of H₂O is suppressed. Consequently, the DS does not occur in the organic layer 6.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

JP11-283752

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic EL device which was applied to the organic electroluminescent element (it is also hereafter called an organic EL device) equipped with the organic luminous layer, especially was excellent in endurance.

[0002]

[Description of the Prior Art] An organic EL device is a display device which displays using emission (fluorescence and phosphorescence) of the light at the time of having the structure whose thin film containing a fluorescence organic compound was pinched between the electron injection electrode and the hole-injection electrode, making an exciton (exciton) generate by making an electron and an electron hole pour in and recombine with said thin film, and this exciton deactivating. Although the luminous layer which is the thin film which contains a fluorescence organic compound as mentioned above is prepared at least between the electron injection electrode and the hole-injection electrode, each class, such as an organic or inorganic hole-injection layer, an electron hole transportation layer, an electronic transportation layer, and an electron injection layer, is formed if needed.

[0003] One of the basic configurations of said organic EL device was shown in drawing 6. This organic EL device is using the alloy of magnesium and silver for the anode plate 101 on the glass substrate 100 as a triphenylamine derivative (Diamine) and an organic luminous layer 103 as ITO (Indium Tin Oxide) and an electron hole transportation layer 102 as tris (8-kino rewrite) aluminum (III) (Alq3) and cathode 104. The thickness of organic each class is about 50nm. Vacuum deposition is performing membrane formation of each class. When the direct current voltage of 10V to which an electron injection electrode considers minus and a hole-injection electrode as plus is applied in this organic EL device, it is 1000 cd/m². Green luminescence of extent is obtained.

[0004] Drawing 7 is the sectional view of the organic EL device indicated by JP,3-274694,A, and this organic electroluminescence has the structure which takes out cathode 104 on the substrate 100 with which the anode plate 101 was formed. In drawing 7, the same sign as

drawing 6 is given to the part equivalent to the basic structure of the organic EL device mentioned above, and explanation is omitted. In drawing 7, the ejection electrode 105 of cathode 104 is formed on the substrate 100, it takes out with an anode plate 101, some electrodes 105 are covered, and the insulating layer 106 is formed. The through hole 108 for connecting opening 107, and the ejection electrode 105 and cathode 104 for taking out luminescence is formed in a part of insulating layer 106. Cathode 104 is installed even in this through hole 108, and is connected with said ejection electrode 105. According to this structure, it shall be generous to a gap of a cathode vacuum evaporationo mask, and a detailed display pattern shall be formed. And said insulating layer consists of photoresists which are the organic substance.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The biggest technical problem of an organic EL device is an improvement of endurance. Also in it, generating and growth of a non-light-emitting part which are called a dark spot (it omits Following DS.) have been the biggest problem. If DS becomes the magnitude of 50 micrometers or more which can be checked with the naked eye, the component will pose a problem practically. Even the magnitude of 10 micrometers or less which cannot be checked with the naked eye will pose a problem too, if an application is a printer head etc. Effect of moisture or oxygen is enlarged as a cause of DS, and especially moisture does effect also with a very big minute amount. For this reason, the organic material to be used is refined, the degree of vacuum at the time of membrane formation is made into sufficient thing, and the device for removing moisture as much as possible, such as adopting the structure which closes a component completely in a container, is performed. Also with the front face of the ITO film, before forming a hole impregnation layer, the ITO front face needed to be changed into the very pure condition by plasma treatment, UV ozone washing, etc., but the adjoining insulating layer was the organic substance, and since these processings decomposed, the front face of ITO was not able to be changed into the pure condition.

[0006] Moreover, it also sets to an inorganic insulating material and is SiOx. Like, moisture was adsorbed, many things emitted behind existed and there was a case where it became the cause of DS.

[0007] Moreover, although the structure which

closes a component in a container was indispensable as a cure against DS, generally the cap used as the container for the closures sealed in a substrate consisted of glass ingredient metallurgy group ingredients. However, although it became clear that H₂O which stuck to the front face of these ingredients might be emitted behind, any measures were not taken conventionally, either. [0008] This invention has little generating of DS resulting from H₂O etc., and it aims at offering the organic EL device which has sufficient endurance practical.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The organic electroluminescent element indicated by claim 1 is characterized by said insulating layer containing a silicon nitride compound in the organic electroluminescent element by which the organic layer containing a luminous layer is prepared between the electrodes of a pair at least with transparent one side, and the insulating layer is prepared between one side of the electrode of said pair, and said organic layer. [0010] The organic electroluminescent element indicated by claim 2 the anode plate of the translucency formed on the anode plate substrate of translucency, and said anode plate substrate -- with a conductor said anode plate -- opening of a predetermined pattern with the insulating layer formed in preparation for a conductor top said insulating-layer top and said anode plate of said opening circles -- a conductor -- the cathode formed on the organic layer containing the luminous layer prepared upwards, and said organic layer -- in the organic electroluminescent element which has a conductor, it is characterized by said insulating layer containing a silicon nitride compound.

[0011] the organic electroluminescent element indicated by claim 3 -- an organic electroluminescent element according to claim 2 -- setting -- said anode plate -- a conductor, said insulating layer, said organic layer, and said cathode -- it is characterized by having covered the conductor, having attached the container member in the airtight condition on said anode plate substrate, and covering a part of inside [at least] of said container member with the ingredient containing said silicon nitride compound.

[0012] The organic electroluminescent element indicated by claim 4 the cathode formed on the cathode substrate and said cathode substrate -- a conductor and said cathode -- opening of a predetermined pattern with the insulating

layer formed in preparation for a conductor top said insulating-layer top and said cathode of said opening circles -- a conductor -- the anode plate formed on the organic layer containing the luminous layer prepared upwards, and said organic layer -- in the organic electroluminescent element which has a conductor, it is characterized by said insulating layer containing a silicon nitride compound.

[0013] the organic electroluminescent element indicated by claim 5 -- an organic electroluminescent element according to claim 4 -- setting -- said cathode -- a conductor, said insulating layer, said organic layer, and said anode plate -- it is characterized by having covered the conductor, having attached the container member in the airtight condition on said cathode substrate, and covering a part of inside [at least] of said container member with the ingredient containing said silicon nitride compound.

[0014] The organic electroluminescent element indicated by claim 6 is characterized by being chosen from the group which said silicon nitride compound becomes from SiN, Si₂N₃, Si₃N₄, and SiON in the organic electroluminescent element claim 1, 2, 3, 4, or given in five.

[0015] The organic electroluminescent element indicated by claim 7 is characterized by being SiN by which said silicon nitride compound was formed by the plasma-CVD method in the organic electroluminescent element claim 1, 2, 3, 4, or given in five.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Adsorption of moisture and the very small hydrophobic inorganic material of emission were used for the organic EL device of this example as an ingredient which constitutes the insulating layer prepared between the electrode and the organic layer. According to this invention person's etc. experiment, as this hydrophobic inorganic material, silicon nitride compounds, such as SiN, Si₂N₃, Si₃N₄, and SiON, are suitable. It explains with reference to drawing 1 - drawing 3, comparing with the conventional insulating material about the result of said experiment which investigated the emission gas property of SiON and SiN.

[0017] The experiment which showed the result to drawing 1 - drawing 3 shows the gas-evolution property of a sample, i.e., the relation between capacity and temperature emitted from a sample, and is conducted by mass fixed analysis. Drawing 1 shows the emission gas property from SiON. There is very

little emission of H₂O of a mass number 18 so that this graph may show. This value is figures [single or more] fewer than as compared with the H₂O burst size of SiO currently conventionally used as an insulating material so that it may mention later. Moreover, it sets to this SiON and they are mass numbers 28, 16, and 17, N₂ [i.e.,], NH₃, and CH₄. It is detected. N₂ Since emission has begun from about 310 degrees C which is membrane formation temperature, it is thought that it exists in the condition of not combining with other molecules, in the film. NH₃ Although emission is checked from 310 degrees C which is membrane formation temperature, the burst size is increasing from 600 degrees C overwhelmingly. the time of membrane formation -- NH₃ ***** -- it is not -- it is thought that it exists in the condition of having combined with Si. This is in agreement also with the analysis result by FT-IP.

[0018] Drawing 2 shows the emission gas property from SiN. emission is checked -- two mass number H₂ it is . Correlation is regarded also as pressure strange dynamic characteristics. There is very little emission of H₂O of a mass number 18. NH₃ of a mass number 16 It is few. It is NH₃ as these H₂O. It is considered the background of equipment. it exists in surface adsorption and the film -- thermal -- an unstable molecule -- said H₂ It is thought that there is almost nothing to except and it is precise membrane structure.

[0019] Drawing 3 shows the emission gas property from SiO conventionally used as an insulating layer. From SiO, they are H₂O of mass numbers 18, 2, and 16, H₂, and NH₃ so that this graph may show. It is emitted mostly. Especially the burst size of H₂O becomes 10 or more times of the matter of this example shown in drawing 1 and drawing 2 depending on temperature.

[0020] Thus, in an organic EL device, if an insulating layer is formed using silicon nitride compounds, such as SiN and Si₂N₃ which are a hydrophobic inorganic material, Si₃N₄, and SiON, since there is very little generating of H₂O in an envelope, generating of DS can be controlled. While the front face of ITO can be extremely made into clarification by plasma washing of Ar, O₂, Air, etc., or UV ozone washing before forming a hole impregnation layer by this, the effect on the organic layer by water adsorption can be suppressed, and generating of DS can be prevented.

[0021] Next, with reference to drawing 4 and drawing 5 , actual component structure is

explained still more concretely. The organic EL device 1 shown in drawing 4 has the anode plate substrate 2 of translucency. the top face of the anode plate substrate 2 -- the anode plate of translucency -- the conductor 3 is formed. an anode plate -- on the conductor 3, the insulating layer 5 equipped with the opening 4 of a predetermined pattern is formed. This insulating layer 5 is formed with the silicon nitride compound mentioned above. the anode plate an insulating-layer 5 top and in opening 4 -- on the conductor 3, the organic layer 6 containing a luminous layer is formed. the organic layer 6 top -- cathode -- a conductor 7 forms -- having -- cathode -- the end section of a conductor 7 is drawn on the anode plate substrate 2. And sealing of the container section 8 (cap for the closures) of the cube type in which the inferior surface of tongue carried out opening is carried out to the top-face side of the anode plate substrate 2. namely, the container section 8 -- an anode plate -- a conductor 3, an insulating layer 5, the organic layer 6, and cathode -- a conductor 7 is covered and it is attached in the airtight condition on the anode plate substrate 2. and an anode plate -- a conductor 3 and cathode -- a conductor 7 penetrates airtightly the container section 8 and the closure section of the anode plate substrate 2, and is drawn outside. The insulating layer 9 of said silicon nitride compound is formed in the inside of this container section 8. 10nm or more from which practical insulation is acquired is suitable for the thickness, without producing a pinhole. (There is especially no limitation in the thick direction.)

[0022] Since most insides of an envelope were covered by silicon nitride ***** which is a hydrophobic inorganic material according to the example of drawing 4 , it can prevent that H₂O emits from the inside side of an envelope (the container section 8, anode plate substrate 2). In addition, although insulating layers 5 and 9 were formed with the silicon nitride compound, suitable effectiveness will be acquired if it forms with the ingredient which contains a silicon nitride compound at least in a part. In addition, as a configuration material of an envelope, soda lime glass, boro-silicated glass, a stainless alloy, an aluminum containing alloy, etc. can be illustrated.

[0023] The organic EL device 11 shown in drawing 5 has the cathode substrate 12. the top face of the cathode substrate 12 -- cathode -- the conductor 13 is formed. cathode -- on the conductor 13, the insulating layer 15 equipped

with the opening 14 of a predetermined pattern is formed. the cathode an insulating layer 15 top and in opening 14 -- on the conductor 13, the organic layer 16 containing a luminous layer is formed. the organic layer 16 top -- an anode plate -- a conductor 17 is formed and the end section is drawn on the cathode substrate 12. And sealing of the container section 18 (cap for the closures) of the cube type in which the inferior surface of tongue carried out opening is carried out to the top-face side of the cathode substrate 12, namely, the container section 18 -- cathode -- a conductor 13, an insulating layer 15, the organic layer 16, and an anode plate -- a conductor 17 is covered and it is attached in the airtight condition on the cathode substrate 12, and cathode -- a conductor 13 and an anode plate -- a conductor 17 penetrates airtightly the container section 18 and the closure section of the cathode substrate 12, and is drawn outside. The insulating layer 19 of said silicon nitride compound is formed in a part of inside (inside 18a of the container section 18 which meets the cathode substrate 12) of this container section 18. It is not formed in the side inner skin of the container section 18. The thickness is 10nm or more.

[0024] With the organic EL devices 1 and 11 of this example shown in drawing 4 and drawing 5, the layers 9, 5, 19, and 15 of the silicon nitride compound which is a hydrophobic inorganic material are formed in a part of inside [at least] of the container sections 8 and 18, the electrodes 3 and 13 of substrates 2 and 12, and the location between the organic layers 6 and 16 by predetermined thickness. If the thickness is set to 10nm or more as mentioned above, the sputtering method is also possible for membrane formation, but since a membrane formation rate can do the direction of a plasma-CVD method quickly, it is desirable. Moreover, H₂ which is reducibility gas although it is a minute amount when forming especially SiN and it carries out by the plasma-CVD method Since it is emitted, the effectiveness of preventing oxidation of cathode is acquired. By this, oxidation of the low activity cathode of a work function can be prevented, change of a work function can be prevented, and a stable electron injection property can be maintained. In addition, SiN which formed membranes by the plasma-CVD method can be patternized by the RIE method.

[0025]

[Effect of the Invention] According to this invention, in an organic EL device, since the insulating layer is formed with the silicon

nitride compound with little adsorption and emission of H₂O, the electrode surface before organic layer membrane formation can be extremely made into clarification by technique, such as plasma treatment and UV ozone washing. Moreover, there is very little H₂O emitted from the insulating layer of a silicon nitride compound. Furthermore, in putting the container section on an organic EL device, emission of H₂O from that internal surface becomes a problem, but if the internal surface of the container section is covered by the insulating layer of this silicon nitride compound, it can consider as component structure with little emission of H₂O. Thus, according to the organic EL device of this invention, the problem of H₂O is solved and the effectiveness that DS hardly occurs is acquired.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic electroluminescent element characterized by said insulating layer containing a silicon nitride compound in the organic electroluminescent element by which the organic layer containing a luminous layer is prepared and the insulating layer is prepared between one side of the electrode of said pair, and said organic layer between the electrodes of a pair at least with transparent one side.

[Claim 2] The anode plate substrate of translucency the anode plate of the translucency formed on said anode plate substrate -- a conductor said anode plate -- the insulating layer formed in preparation for a conductor top in opening of a predetermined pattern said insulating-layer top and said anode plate of said opening circles -- a conductor -- the organic layer containing the luminous layer prepared upwards the cathode formed on said organic layer -- a conductor It is the organic electroluminescent element equipped with the above, and is characterized by said insulating layer containing a silicon nitride compound.

[Claim 3] said anode plate -- a conductor, said insulating layer, said organic layer, and said cathode -- the organic electroluminescent element according to claim 2 characterized by having covered the conductor, having attached the container member in the airtight condition on said anode plate substrate, and covering a part of inside [at least] of said container member with the ingredient containing said silicon nitride compound.

[Claim 4] Cathode substrate the cathode formed on said cathode substrate -- a conductor said cathode -- the insulating layer formed in preparation for a conductor top in opening of a predetermined pattern said insulating-layer top and said cathode of said opening circles -- a conductor -- the organic layer containing the luminous layer prepared upwards the anode plate formed on said organic layer -- a conductor It is the organic electroluminescent element equipped with the above, and is characterized by said insulating layer containing a silicon nitride compound.

[Claim 5] said cathode -- a conductor, said insulating layer, said organic layer, and said anode plate -- the organic electroluminescent element according to claim 4 characterized by having covered the conductor, having attached the container member in the airtight condition on said cathode substrate, and covering a part of inside [at least] of said container member with the ingredient containing said silicon nitride compound.

[Claim 6] Claim 1 chosen from the group which said silicon nitride compound becomes from SiN, Si₂N₃, Si₃N₄, and SiON, 2, 3, 4, or an organic electroluminescent element given in five.

[Claim 7] Claim 1 said whose silicon nitride compound is SiN formed by the plasma-CVD method, 2, 3, 4, or an organic electroluminescent element given in five.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the gas-evolution property of SiON in an example of the gestalt of operation of this invention.

[Drawing 2] It is the gas-evolution property of SiN in an example of the gestalt of operation of this invention.

[Drawing 3] It is the gas-evolution property of SiO currently used for the conventional insulating layer.

[Drawing 4] It is the sectional view of the organic EL device which is an example of the gestalt of operation of this invention.

[Drawing 5] It is the sectional view of the organic EL device which are other examples of the gestalt of operation of this invention.

[Drawing 6] It is the typical sectional view of the conventional organic EL device.

[Drawing 7] It is the sectional view showing an example of the structure of the conventional organic EL device which has an insulating layer.

[Description of Notations]

2 Anode Plate Substrate

3 and 17 an anode plate -- conductor

4 14 Opening

4, 9, 14, 19 Insulating layer

6 16 Organic layer

7 and 13 cathode -- conductor

1 11 Organic electroluminescent element

8 18 Container section

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-283752

(43)公開日 平成11年(1999)10月15日

(51)Int.Cl.⁶
H 05 B 33/22
C 09 K 9/02
G 09 F 9/30
H 05 B 33/04
33/10

識別記号

3 6 5

F I
H 05 B 33/22 Z
C 09 K 9/02 A
G 09 F 9/30 3 6 5 D
H 05 B 33/04
33/10

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-82165

(22)出願日 平成10年(1998)3月27日

(71)出願人 000201814
双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(72)発明者 鶴岡 誠久
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(72)発明者 小川 行雄
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(72)発明者 高橋 尚光
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(74)代理人 弁理士 西村 敦光

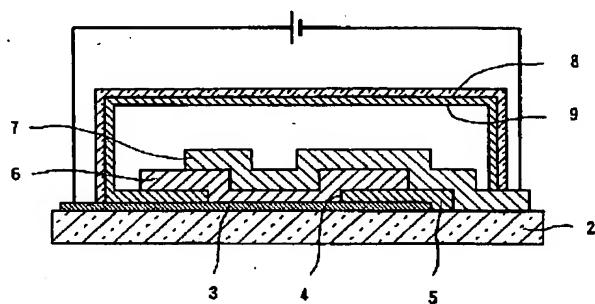
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 H_2O 等に起因する非発光部 (ダークスポット、DS) の発生が少なく、実用的に十分な耐久性を有する有機EL素子を提供する。

【解決手段】 有機EL素子1は、透光性の陽極基板2と、透光性の陽極導体3と、開口部4を備えた絶縁層5と、発光層を含む有機層6と、陰極導体7を有している。絶縁層6は、疎水性無機材料であるSiN、Si₂N₃、Si₃N₄、SiON等の窒化珪素化合物からなる。陽極基板2の上面側には、下面が開口した箱形の容器部8が封着される。陽極導体3と陰極導体7は、容器部8と陽極基板2の封止部を気密に貫通して外部に導出される。容器部8の内面には、前記窒化珪素化合物の絶縁層9が形成されている。外囲器の内面のほとんどが窒化珪素化合物で覆われたので、 H_2O 放出の少ない構成になった。このため有機層にDSが発生しない。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が透明である一対の電極の間に発光層を含む有機層が設けられ、前記一対の電極の一方と前記有機層との間には絶縁層が設けられている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】透光性の陽極基板と、前記陽極基板の上に形成された透光性の陽極導体と、前記陽極導体の上に所定パターンの開口部を備えて形成された絶縁層と、前記絶縁層の上と前記開口部内の前記陽極導体上に設けられた発光層を含む有機層と、前記有機層の上に形成された陰極導体とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】前記陽極導体と前記絶縁層と前記有機層と前記陰極導体を覆って前記陽極基板の上に容器部材を気密状態で取り付け、前記容器部材の内面の少なくとも一部を前記窒化珪素化合物を含む材料で覆つたことを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】陰極基板と、前記陰極基板の上に形成された陰極導体と、前記陰極導体の上に所定パターンの開口部を備えて形成された絶縁層と、前記絶縁層の上と前記開口部内の前記陰極導体上に設けられた発光層を含む有機層と、前記有機層の上に形成された陽極導体とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】前記陰極導体と前記絶縁層と前記有機層と前記陽極導体を覆って前記陰極基板の上に容器部材を気密状態で取り付け、前記容器部材の内面の少なくとも一部を前記窒化珪素化合物を含む材料で覆つたことを特徴とする請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】前記窒化珪素化合物が、 SiN 、 Si_2N_3 、 Si_3N_4 、 SiON からなる群から選択された請求項1又は2又は3又は4又は5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】前記窒化珪素化合物がプラズマCVD法で成膜された SiN である請求項1又は2又は3又は4又は5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子とも呼ぶ）に係り、特に耐久性に優れた有機EL素子に関する。

【0002】

2

【従来の技術】有機EL素子は、電子注入電極と正孔注入電極の間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟んだ構造を有し、前記薄膜に電子および正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・発光）を利用して表示を行う表示素子である。電子注入電極と正孔注入電極の間には、前述のように蛍光性有機化合物を含む薄膜である発光層が少なくとも設けられているが、その他に有機又は無機の正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層等の各層が必要に応じて形成されている。

【0003】前記有機EL素子の基本構成の一つを図6に示した。この有機EL素子は、ガラス製の基板100上の陽極101にITO(Indium Tin Oxide)、正孔輸送層102としてトリフェニルアミン誘導体(Diamine)、有機発光層103としてトリス(8-キノリライト)アルミニウム(III)(Alq₃)、陰極104としてマグネシウムと銀の合金を使用している。有機の各層の厚みは50nm程度である。各層の成膜は真空蒸着で行っている。

20 この有機EL素子において、電子注入電極がマイナス、正孔注入電極をプラスとする10Vの直流電圧を加えると、1000cd/m²程度の緑色の発光が得られる。

【0004】図7は、特開平3-274694号に記載された有機EL素子の断面図であり、この有機ELは陽極101が設けられた基板100上に陰極104を取り出す構造を有している。図7において、前述した有機EL素子の基本構造に相当する部分には図6と同一の符号を付して説明を省略する。図7においては、基板100上に陰極104の取り出し電極105が形成されており、陽極101と取り出し電極105の一部を覆つて絶縁層106が形成されている。絶縁層106の一部には、発光を取り出すための開口107と、取り出し電極105と陰極104を接続するためのスルーホール108が形成されている。陰極104は、このスルーホール108にまで延設されて前記取り出し電極105と接続されている。この構造によれば、カソード蒸着マスクのいずれに対して余裕があり、微細な表示パターンを形成できるものとされている。そして、前記絶縁層は有機物であるフォトレジストから構成されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】有機EL素子の最大の課題は耐久性的改善である。その中でも、ダークスポット（以下DSと略す。）と呼ばれる非発光部の発生と成長が最も大きな問題になっている。DSが肉眼で確認可能な50μm以上の大きさになると、その素子は実用上問題となる。肉眼で確認できない例えは10μm以下の大きさでも、用途がプリンタヘッド等であれば、やはり問題となってしまう。DSの原因としては、水分や酸素の影響が最も大きいとされ、特に水分は極めて微量でも大きな影響を及ぼす。このため、使用する有機材料を精

製し、成膜時の真空度を十分なものとし、素子を容器内に完全に封止する構造を採用する等、水分を極力取り除くための工夫を行っている。ITO膜の表面についても、ホール注入層を形成する前にはプラズマ処理やUVオゾン洗浄等によってITO表面を極めて清浄な状態にする必要があるが、隣接する絶縁層が有機物であり、これらの処理によって分解してしまうため、ITOの表面を清浄な状態にすることはできなかった。

【0006】また、無機の絶縁材料においても、SiO_xのように水分を吸着し、後に放出するものが多く存在し、DSの原因になる場合があった。

【0007】また、素子を容器内に封止する構造はDS対策としては不可欠であるが、基板に封着する封止用の容器となるキャップは、一般にガラス材料や金属材料で構成されていた。しかし、これらの材料の表面に吸着したH₂Oが後に放出される可能性があることが判明したが、従来は何らの対策もとられていなかった。

【0008】本発明は、H₂O等に起因するDSの発生が少なく、実用的に十分な耐久性を有する有機EL素子を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも一方が透明である一対の電極の間に発光層を含む有機層が設けられ、前記一対の電極の一方と前記有機層との間には絶縁層が設けられている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴としている。

【0010】請求項2に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、透光性の陽極基板と、前記陽極基板の上に形成された透光性の陽極導体と、前記陽極導体の上に所定パターンの開口部を備えて形成された絶縁層と、前記絶縁層の上と前記開口部内の前記陽極導体上に設けられた発光層を含む有機層と、前記有機層の上に形成された陰極導体とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴としている。

【0011】請求項3に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記陽極導体と前記絶縁層と前記有機層と前記陰極導体を覆って前記陽極基板の上に容器部材を気密状態で取り付け、前記容器部材の内面の少なくとも一部を前記窒化珪素化合物を含む材料で覆ったことを特徴としている。

【0012】請求項4に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、陰極基板と、前記陰極基板の上に形成された陰極導体と、前記陰極導体の上に所定パターンの開口部を備えて形成された絶縁層と、前記絶縁層の上と前記開口部内の前記陰極導体上に設けられた発光層を含む有機層と、前記有機層の上に形成された陽極導体と

を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記絶縁層が窒化珪素化合物を含むことを特徴としている。

【0013】請求項5に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記陰極導体と前記絶縁層と前記有機層と前記陽極導体を覆って前記陰極基板の上に容器部材を気密状態で取り付け、前記容器部材の内面の少なくとも一部を前記窒化珪素化合物を含む材料で覆ったことを特徴としている。

【0014】請求項6に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1又は2又は3又は4又は5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記窒化珪素化合物が、SiN、Si₂N₃、Si₃N₄、SiONからなる群から選択されたことを特徴としている。

【0015】請求項7に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子は、請求項1又は2又は3又は4又は5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記窒化珪素化合物がプラズマCVD法で成膜されたSiNであることを特徴としている。

【0016】

【発明の実施の形態】本例の有機EL素子は、電極と有機層との間に設けられた絶縁層を構成する材料として、水分の吸着、放出の極めて小さい疎水性無機材料を採用した。本発明者等の実験によれば、この疎水性無機材料としては、SiN、Si₂N₃、Si₃N₄、SiON等の窒化珪素化合物が好適である。SiON、SiNの放出ガス特性を調べた前記実験の結果について従来の絶縁材料と比較しながら図1～図3を参照して説明する。

【0017】図1～図3に結果を示した実験は、サンプルのガス放出特性、即ちサンプルから放出されるガス量と温度の関係を示すものであり、質量固定分析によって行われる。図1は、SiONからの放出ガス特性を示している。このグラフから分かるように、質量番号18のH₂Oの放出は極めて少ない。この値は、後述するように、従来絶縁材料として使用されていたSiOのH₂O放出量と比較して1桁以上少ない。また、このSiONにおいては、質量番号28、16、17、即ちN₂、NH₃、CH₄が検出されている。N₂は成膜温度である310℃程度から放出が始まっていることから、膜中にいて他の分子と結合しない状態で存在していると考えられる。NH₃は成膜温度である310℃から放出が確認されるが、圧倒的に600℃から放出量が増加している。成膜時にNH₃としてではなく、Siと結合した状態で存在すると考えられる。これは、FT-IPによる分析結果とも一致する。

【0018】図2は、SiNからの放出ガス特性を示している。放出が確認されるのは、質量番号2のH₂である。圧力変動特性とも相関が見られる。質量番号18の

H_2O の放出は極めて少ない。質量番号16の NH_3 も少ない。これら H_2O と NH_3 は装置のバックグラウンドと考えられる。表面吸着及び膜中に存在する熱的に不安定な分子は前記 H_2 以外にはほとんどなく、緻密な膜構造であると考えられる。

【0019】図3は、従来絶縁層として用いられている SiO からの放出ガス特性を示している。このグラフから分かるように、 SiO からは質量番号18、2、16の H_2O 、 H_2 、 NH_3 が多く放出されている。特に H_2O の放出量は、温度によっては図1及び図2に示した本例の物質の10倍以上にもなる。

【0020】このように、有機EL素子において、疎水性無機材料である SiN 、 Si_2N_3 、 Si_3N_4 、 $SiON$ 等の窒化珪素化合物を用いて絶縁層を形成すれば、外囲器内における H_2O の発生が極めて少ないので、DSの発生を抑制することができる。これによってホール注入層を形成する前にITOの表面を Ar 、 O_2 、 Ar 等のプラズマ洗浄又はUVオゾン洗浄等によって極めて清浄にすると同時に、水分吸着による有機層への影響を抑えることができ、DSの発生を防止することができる。

【0021】次に図4及び図5を参照して実際の素子構造をさらに具体的に説明する。図4に示す有機EL素子1は、透光性の陽極基板2を有している。陽極基板2の上面には、透光性の陽極導体3が形成されている。陽極導体3の上には、所定パターンの開口部4を備えた絶縁層5が形成されている。この絶縁層5は、前述した窒化珪素化合物で形成してある。絶縁層5の上と開口部4内の陽極導体3上には、発光層を含む有機層6が形成されている。有機層6の上には陰極導体7が形成され、陰極導体7の一端部は陽極基板2上に導出されている。そして、陽極基板2の上面側には、下面が開口した箱形の容器部8（封止用キャップ）が封着されている。即ち、容器部8は、陽極導体3と絶縁層5と有機層6と陰極導体7を覆って陽極基板2の上に気密状態で取り付けられている。そして、陽極導体3と陰極導体7は、容器部8と陽極基板2の封止部を気密に貫通して外部に導出されている。この容器部8の内面には、前記窒化珪素化合物の絶縁層9が形成されている。その厚さは、ピンホールを生ずることなく、実用的な絶縁性が得られる10nm以上が適当である。（厚い方向には特に限定はない。）

【0022】図4の例によれば、外囲器の内面のほとんどを疎水性無機材料である窒化珪素化合物で覆ったので、外囲器（容器部8、陽極基板2）の内面側から H_2O が放出することを防止することができる。なお、絶縁層5、9は窒化珪素化合物で形成したが、少なくとも一部に窒化珪素化合物を含む材料で形成すれば、相応の効果が得られる。なお、外囲器の構成素材としては、ソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、ステンレス合金、アルミ合金等が例示できる。

【0023】図5に示す有機EL素子11は陰極基板12を有している。陰極基板12の上面には陰極導体13が形成されている。陰極導体13の上には所定パターンの開口部14を備えた絶縁層15が形成されている。絶縁層15の上と開口部14内の陰極導体13上には発光層を含む有機層16が設けられている。有機層16の上には陽極導体17が形成され、その一端部は陰極基板12の上面に導出されている。そして、陰極基板12の上面側には、下面が開口した箱形の容器部18（封止用キャップ）が封着されている。即ち、容器部18は、陰極導体13と絶縁層15と有機層16と陽極導体17を覆って陰極基板12の上に気密状態で取り付けられている。そして、陰極導体13と陽極導体17は、容器部18と陰極基板12の封止部を気密に貫通して外部に導出されている。この容器部18の内面の一部（陰極基板12に對面する容器部18の内面18a）には、前記窒化珪素化合物の絶縁層19が形成されている。容器部18の側内周面には形成されていない。その厚さは、例えば10nm以上である。

【0024】図4及び図5に示した本例の有機EL素子1、11では、容器部8、18の内面の少なくとも一部と、基板2、12の電極3、13と有機層6、16の間の位置に、疎水性無機材料である窒化珪素化合物の層9、5、19、15が所定の厚さで形成されている。その厚さが、前述したように10nm以上になると、スペッタリング法等でも成膜は可能ではあるが、プラズマCVD法の方が成膜速度が速くできるので好ましい。また、特に SiN を成膜する場合にプラズマCVD法を行うと、微量ではあるが還元性ガスである H_2 が放出されるので、陰極の酸化を防止する効果が得られる。これによって仕事関数の低い活性なカソードの酸化を防ぎ、仕事関数の変化を防止して安定な電子注入特性を維持することができる。なお、プラズマCVD法で成膜した SiN はRIE法でパターン化することができる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、有機EL素子において、 H_2O の吸着・放出の少ない窒化珪素化合物で絶縁層が形成されているので有機層成膜前の電極表面をプラズマ処理やUVオゾン洗浄等の手法によって極めて清浄にすることができる。また、窒化珪素化合物の絶縁層から放出される H_2O は極めて少ない。さらに、有機EL素子に容器部をかぶせる場合には、その内表面からの H_2O の放出が問題になるが、この窒化珪素化合物の絶縁層で容器部の内表面を覆えば H_2O の放出の少ない素子構造とすることができます。このように、本発明の有機EL素子によれば、 H_2O の問題が解決され、DSがほとんど発生しないという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の一例における $SiON$ のガス放出特性である。

【図2】本発明の実施の形態の一例におけるSiNのガス放出特性である。

【図3】従来の絶縁層に使用されていたSiOのガス放出特性である。

【図4】本発明の実施の形態の一例である有機EL素子の断面図である。

【図5】本発明の実施の形態の他の例である有機EL素子の断面図である。

【図6】従来の有機EL素子の模式的な断面図である。

【図7】絶縁層を有する従来の有機EL素子の構造の一
10 8, 18 容器部

例を示す断面図である。

【符号の説明】

2 陽極基板

3, 17 陽極導体

4, 14 開口部

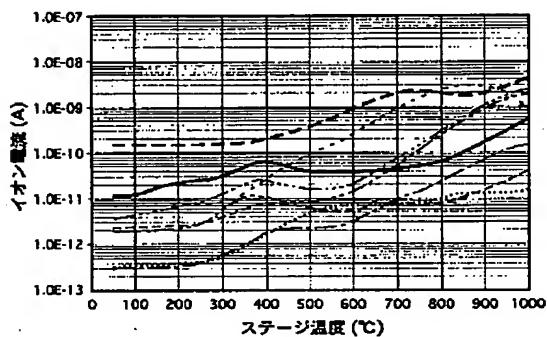
4, 9, 14, 19 絶縁層

6, 16 有機層

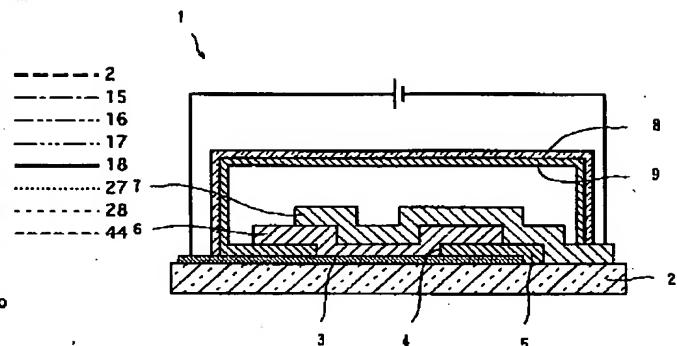
7, 13 陰極導体

1, 11 有機エレクトロルミネッセンス素子

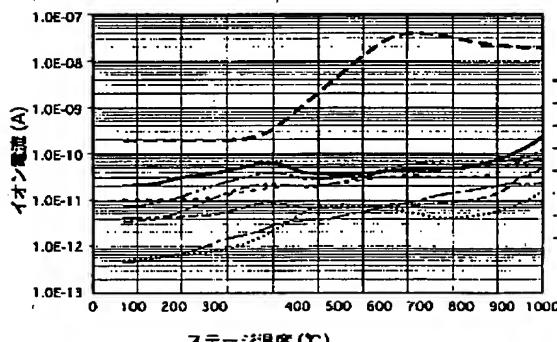
【図1】



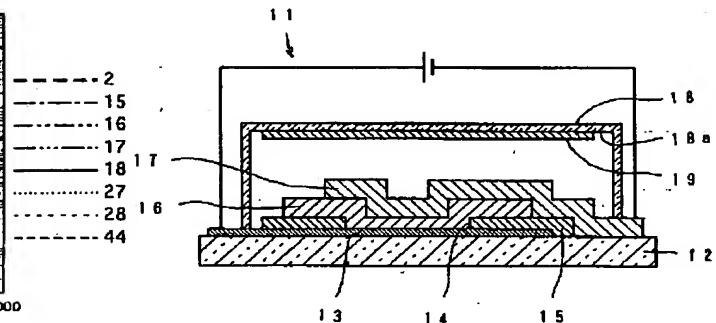
【図4】



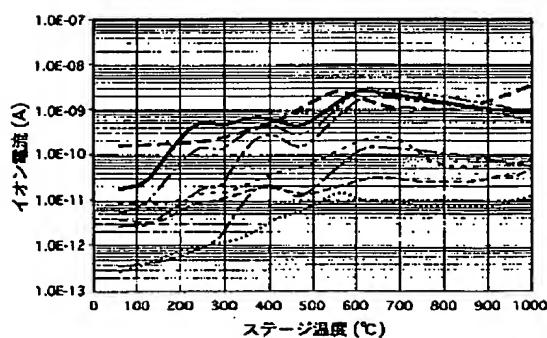
【図2】



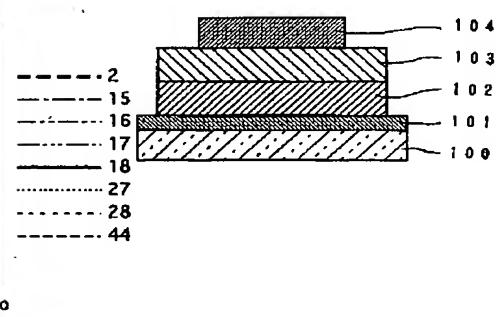
【図5】



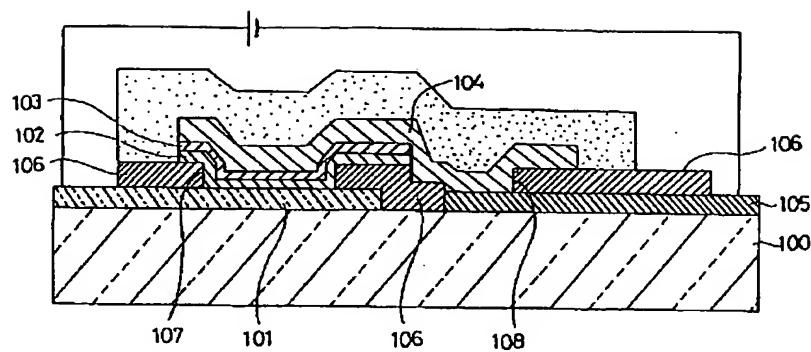
【図3】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 05 B 33/14

識別記号

F I

H 05 B 33/14

A

(72) 発明者 福田 辰男

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内